

**JP9235322**

Publication Title:

**OPTICAL MATERIAL AND OPTICAL WAVEGUIDE**

Abstract:

Abstract of JP9235322

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an optical material extremely excellent in light transmission characteristics in a visible light to near infrared region and extremely reduced in loss increase under high-temperature and humid conditions, comprising a polymer having a repeating unit of a specific formula. **SOLUTION:** This optical material comprises a polymer having a repeating unit of the formula [D is deuterium; X and X<sub>1</sub> are each H or deuterium; Y and Y<sub>1</sub> are CH<sub>3</sub> or CD<sub>3</sub> ; A is (deuterium-substituted)adamantyl; R is CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> , CF(CF<sub>2</sub>Cl)(CF<sub>3</sub>) or CF(CF<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub> ; (n) and (m) are in n+m of 1]. The polymer is obtained by a method such as a bulk polymerization method for using an azo compound such as 2,2'-azobisisobutyronitrile as a polymerization initiator.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

---

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-235322

(43)公開日 平成9年(1997)9月9日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 F 20/24	MMT		C 08 F 20/24	MMT
G 02 B 1/04			G 02 B 1/04	
6/00	391		6/00	391
6/12			6/12	N

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全6頁)

(21)出願番号	特願平8-63853	(71)出願人	000004226 日本電信電話株式会社 東京都新宿区西新宿三丁目19番2号
(22)出願日	平成8年(1996)2月27日	(72)発明者	都丸 晓 東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本 電信電話株式会社内
		(72)発明者	今村 三郎 東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本 電信電話株式会社内
		(72)発明者	吉村 了行 東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本 電信電話株式会社内
		(74)代理人	弁理士 中本 宏 (外2名)

(54)【発明の名称】 光学材料及びそれを用いた光導波路

(57)【要約】

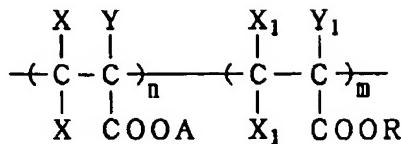
【課題】 可視光～近赤外光域にわたり低損失であり、吸湿に伴うOH振動吸収の影響の少なくしかも耐熱性に優れるプラスチック光学材料を提供し、更にその材料を用いた光導波路を提供する。

【解決手段】 一般式：-[-C(X、X)-C(Y、COOA)-]<sub>n</sub>-[-C(X<sub>1</sub>、X<sub>1</sub>)-C(Y<sub>1</sub>、COOR)-]<sub>m</sub>-[X、X<sub>1</sub>=H又はD、Y、Y<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>又はCD<sub>3</sub>、A:アダマンチル基又はそのD置換された基、R:-CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、-CF(CF<sub>2</sub>C1)(CF<sub>3</sub>)、又は-CF(CF<sub>2</sub>C1)<sub>2</sub>、n+m=1を満足する正の値]で表される繰り返し単位を有するポリマーからなる光学材料。該材料を用いた光導波路。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の構造式(化1) :

【化1】



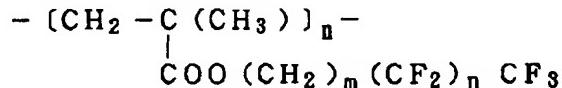
[ただし、Dを重水素として、上記X及びX<sub>1</sub>は水素あるいは重水素、Y及びY<sub>1</sub>はCH<sub>3</sub>あるいはCD<sub>3</sub>、Aはアダマンチル基あるいは重水素置換されたアダマンチル基、Rは-CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、-CF(CF<sub>2</sub>C1)(CF<sub>3</sub>)、又は-CF(CF<sub>2</sub>C1)<sub>2</sub>よりなり、n及びmはn+m=1を満足する正の値を示す]で表される繰り返し単位を有するポリマーからなることを特徴とする光学材料。

【請求項2】 コア及び該コアを囲み、該コアよりも屈折率の低いクラッドを少なくとも含む光導波路において、前記コア又は前記クラッドに請求項1に記載の光学材料を用いたことを特徴とする光導波路。

【発明の詳細な説明】

【0001】

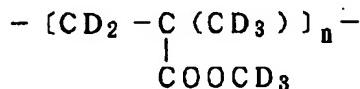
【発明の属する技術分野】本発明は光集積回路用導波路やプラスチック光ファイバなどの材料として使用可能な



【0004】がPMMAより低損失となることが示された〔例えば戒能俊邦、高分子論文集、第42巻、第257~264頁(1985)、高分子学会参照〕。エステル側鎖の水素をすべて重水素置換あるいはフッ素置換することは低損失化に有用と考えられる。しかしながら、重水素置換は水素交換反応が起こりやすい。また、フッ素置換をすべて行うと材料安定性、密着性等に不都合が生じる。特にコア材料として用いられる下記式(化3)で表される重水素化ポリメチルメタクリレート:

【0005】

【化3】



【0006】はポリメチルメタクリレートに比べると低損失化が図れるが、小さいながらもC-D結合に起因する高調波吸収があり、1300~1600nm付近の光源を用いる光集積回路の場合、損失が無視できない。更にポリスチレン等に比べ吸湿性が高く、2%程度の飽和吸湿率を持つ。したがって湿度が高い環境では、水のOHの振動吸収が光損失に影響を与える。OH振動吸収の高調波によって、特に近赤外域の光伝送損失は低下する〔例えば戒能俊邦、ポリマー プリプリント、ジャパン

光学材料、及びその光導波路に関する。

【0002】

【従来の技術】光学部品や光ファイバの基材としては光伝送損失が少なく、伝送帯域が広いことから一般に石英ガラスや多成分ガラス等の無機系のものが使用されている。一方、プラスチックを基材とする光学材料も開発されている。これらのプラスチック光学材料は、無機系に比べ加工性が良く、取扱易い等の特徴を持つことから注目されている。例えば光ファイバにおいてはポリメチルメタクリレート(PMMA)あるいはポリスチレンのような透明性に優れたプラスチックを芯(コア)とし、その芯成分よりも屈折率の低いプラスチックを鞘(クラッド)成分とした同心のコア-クラッド構造からなるものが知られている。プラスチックの光伝送損失の最も大きな要因はプラスチックを構成する炭素-水素間の赤外振動吸収の高調波である。そこで、この炭素-水素結合に起因する高調波を小さくまた長波長シフトさせるために、プラスチック構造中の水素をフッ素等のハロゲンや重水素に置換することが提案されている。例えばフッ素に置換したプラスチックとしては、エステル側鎖の水素の一部をフッ素置換した下記式(化2)で表されるポリメタクリレート:

【0003】

【化2】

(Polymer preprints, Japan)、第32巻、第4号、第2525頁(1983)参照〕。すなわち、使用環境条件の湿度変化により光伝送損失が変動するといった問題があった。更にこれらのモノマーと上記エステル側鎖の水素の一部をフッ素置換したポリメタクリレートを組合せた材料もあるが、ガラス転移点が100°C付近と低く耐熱性に問題があった。

【0007】

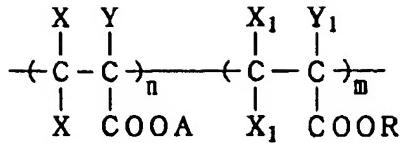
【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような現状にかんがみてなされたものであり、その目的は可視光~近赤外光域にわたり低損失であり、吸湿に伴うOH振動吸収の影響の少なくしかも耐熱性に優れるプラスチック光学材料を実現し、更にその材料を用いた光導波路を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明を概説すれば、本発明の第1の発明は光学材料に関する発明であって、下記の構造式(化1) :

【0009】

【化1】



【0010】〔ただし、Dを重水素として、上記X及び $X_1$ は水素あるいは重水素、Y及び $Y_1$ は $\text{CH}_3$ あるいは $\text{CD}_3$ 、Aはアダマンチル基あるいは重水素置換されたアダマンチル基、Rは $-\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_2\text{C}1)(\text{CF}_3)$ 、又は $-\text{CF}(\text{CF}_2\text{C}1)_2$ よりなり、n及びmは $n+m=1$ を満足する正の値を示す〕で表される繰り返し単位を有するポリマーからなることを特徴とする。また、本発明の第2の発明は光導波路に関する発明であって、コア及び該コアを囲み、該コアよりも屈折率の低いクラッドを少なくとも含む光導波路において、前記コア又は前記クラッドに上記本発明の第1の発明の光学材料を用いたことを特徴とする。

【0011】本発明における光学材料は前記一般式(化1)で示される繰り返し単位を有するポリマーを用いることを本質とする。ポリメタクリレートのエステル側鎖の水素をハロゲン化することによりC-Hに起因する高調波吸収を小さく、かつ長波長シフトさせることにより低損失の光学材料を得ることができる。また、側鎖にアダマンチル基を付加したメタクリレートモノマーを共重合することにより、 $T_g$ を高くすることができ、耐熱性を付与し、温度安定性を改善することが可能である。更にエステル側鎖のハロゲン化、エステル側鎖の脂環基付加によりポリマーの吸湿性は大幅に低下するため、本発明は極めて安定した光特性を維持しうるという特徴がある。

#### 【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明を具体的に説明する。本発明におけるポリマーの製造法は一般的なビニルモノマーのラジカル重合法、例えば塊状重合、溶液重合、懸濁重合、及び乳化重合が挙げられるが、高純度の重合体を得るためにには塊状重合法が好ましい。重合開始剤としては通常のものを使用でき、具体例としては、例えばジ-tert-ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、tert-ブチルペルベンゾエート、メチレイソブチルケトンペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、シクロヘキシリペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジtert-ブチルペルオキシヘキサン、tert-ブチルペルオクタノエート、tert-ブチルペルイソブチレート、tert-ブチルペルオキシイソブロピルカーボネート等の有機過酸化物や、メチル2,2'-アゾビスイソブチレート、1,1'-アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、2-フェニルアゾ-2,4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル、2-カルバモイル-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジブチ

ルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)等のアゾ化合物が挙げられる。また高分子転換率を高め、加工しやすい形状とするために分子量を適当に制御する必要があるが、通常重合度調整剤として使用するアルキルメルカプタンを使用できる。

#### 【0013】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。例えば、下記各実施例においては直線導波路、光ファイバへの適用例についてのみ記載しているが、曲線導波路、方向性結合器、マッハツエンダー干渉型導波路も同様に実現できるのはいうまでもない。

#### 【0014】実施例1

モノマー製造は以下により合成した。

##### 1) ヘプタフルオロイソプロピルメタクリレート-d5(FMA I)の合成

脱水した7.3gのフッ化カリウムを100mlの脱水アセトンと共にフラスコ中に入れる。これに21gのヘキサフルオロアセトンを滴下し、付加生成物をつくる。次に溶液を45°Cに冷却し、デューテロメタクリルクロライド-d5の13gを滴下する。液温は5~10°Cに保って1.5時間反応させる。反応後、液を150mlの氷水に注ぎ、下層に分離した液を水洗し15gの粗製物を得た。これを蒸留して沸点101~101.5°Cの生成物を得た。得たモノマーの屈折率 $n_{D}^{25}$ は1.32であった。赤外線吸収スペクトルにおいて1600cm<sup>-1</sup>にC=C、1800cm<sup>-1</sup>付近にC=O、C-Fの伸縮振動、また2100cm<sup>-1</sup>付近にC-Dの伸縮振動が見られる。プロトンNMRで残存水素が0.1%以下であることを確かめた。

##### 【0015】2) アダマンチルメタクリレート-d5(AD1)の合成

1-アダマンタノール50g、トリエチルアミン70mlを溶かしたジクロロメタン1リットル溶液にメタクリルクロライド-d5を46ml滴下する。液温は5~10°Cに保って1.5時間反応させる。反応後、液を150mlの氷水に注ぎ、下層に分離した液を水洗し15gの粗製物を得た。これを蒸留して生成物を得た。赤外線吸収スペクトルにおいて1600cm<sup>-1</sup>にC=C、1800cm<sup>-1</sup>付近にC=O、また2100cm<sup>-1</sup>付近にC-Dの伸縮振動が見られた。

##### 【0016】3) d化アダマンチルメタクリレート-d5(DAD1)の合成

1-d化アダマンタノール50g、トリエチルアミン70mlを溶かしたジクロロメタン1リットル溶液にメタクリルクロライド-d5を46ml滴下する。液温は5~10°Cに保って1.5時間反応させる。反応後、液を150mlの氷水に注ぎ、下層に分離した液を水洗し15gの粗製物を得た。これを蒸留して生成物を得た。赤外線吸収スペクトルにおいて1600cm<sup>-1</sup>にC=C、

1800 cm<sup>-1</sup>付近にC=O、また2100 cm<sup>-1</sup>付近にC-Dの伸縮振動が見られた。その他のモノマーについても同様な反応で得ることができる。

【0017】4) ポリマー製造例1

上記により合成したモノマーFMA1とAD1を等モル、トルエン溶液に溶かし、重合開始剤としてAIBN 1mモル/リットル添加し、重合させた。次に反応液を100mLのメタノールに注ぎ込み重合体を得た。更に1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンに溶解し、メタノールで再沈殿することによりポリマーの精製を行った。赤外線吸収スペクトルにおいて1600 cm<sup>-1</sup>にあったモノマーのC=C吸収が消失し、1800 cm<sup>-1</sup>付近にC=O、C-Fの伸縮振動、ポリマーの屈折率はn<sub>D</sub><sup>25</sup>=1.45であった。また、重合体の分子量はM<sub>w</sub>=4×10<sup>4</sup>であった。

【0018】5) ポリマー製造例2

上記により合成したモノマーFMA1とDAD1を等モル、トルエン溶液に溶かし、重合開始剤としてAIBN

1mモル/リットル添加し、重合させた。次に反応液を100mLのメタノールに注ぎ込み重合体を得た。更に1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンに溶解し、メタノールで再沈殿することによりポリマーの精製を行った。赤外線吸収スペクトルにおいて1600 cm<sup>-1</sup>にあったモノマーのC=C吸収が消失し、1800 cm<sup>-1</sup>付近にC=O、C-Fの伸縮振動、ポリマーの屈折率はn<sub>D</sub><sup>25</sup>=1.45であった。また、重合体の分子量はM<sub>w</sub>=4×10<sup>4</sup>であった。上記ポリマー製造例1、2と同様にして、作製したポリマーの特性を表1にまとめて記した。

【0019】

【表1】

表1 製造したポリマーの透光性

番号	X	X <sub>1</sub>	Y	Y <sub>1</sub>	A	R	特定波長における光学損失			
							660	850	1300	1550 nm
1	D	CD <sub>3</sub>	D	CD <sub>3</sub>	A'	(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CF-	0.1	0.08	0.1	0.25
2	D	CD <sub>3</sub>	D	CD <sub>3</sub>	A'	(CF <sub>2</sub> Cl) <sub>2</sub> CF-	0.1	0.08	0.1	0.25
3	D	CD <sub>3</sub>	D	CD <sub>3</sub>	A'	(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> Cl)CF-	0.1	0.08	0.1	0.25
4	D	CD <sub>3</sub>	D	CD <sub>3</sub>	DA'	(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CF-	0.08	0.05	0.05	0.25
5	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	A'	(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CF-	0.2	0.08	0.2	0.35
6	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	A'	(CF <sub>2</sub> Cl) <sub>2</sub> CF-	0.2	0.08	0.2	0.35
7	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	A'	(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> Cl)CF-	0.2	0.08	0.2	0.35
8	H	CH <sub>3</sub>	D	CD <sub>3</sub>	A'	(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CF-	0.2	0.08	0.2	0.30

化学構造式(化1) :

ただし、A' はアダマンチル基、DA' は重水素化されたアダマンチル基、n、mは0.5である。

【0020】実施例2

ポリマー製造例1で得た重合体をプレスにより棒状とし、両端を光学研磨し分光器で近赤外～可視光域での吸収を測定した。その結果660、850、1300、及び1550 nmにおける光学損失は0.1 dB/cm、0.08 dB/cm、0.1 dB/cm、0.25 dB/cmであり、極めて高い透光性を示した。同様にして他のポリマーについても吸収を測定した。表1にその結果をまとめた。

【0021】図1に試料番号5のnの割合を変化させて得られたポリマーの屈折率を示す。すなわち、図1において縦軸は屈折率(波長1.3 μm)、横軸は、一般式(化1)におけるnの値を示す。ただし、nはn+m=1を満たしており、屈折率の測定波長は1.3 μmである。

【0022】図1からわかるように、nの割合を適当に選択することにより1.36から1.51の範囲で屈折

率を任意に選択することが可能である。このことから、光通信システムでよく用いられる石英系光ファイバ、石英系光導波路部品(石英の屈折率1.45)、あるいは、プラスチック光ファイバ(PMMAプラスチック光ファイバの屈折率1.48)との屈折率整合も容易に行え、光接続の際に問題となる屈折率不整合による反射損失を低減することが容易である。また、番号5のサンプル(3mm厚)を23°C 24時間水に浸漬させ吸水率を測定したところ0.1wt%の増加が認められた。この値は通常よく光学材料として用いられるPMMAの吸水率(約2wt%)に比較すると1桁以上低い値であった。また、Tgについてはnが増加するにつれ高温となり、70°Cから220°Cまで変化する。石英系光導波路部品(石英の屈折率1.45)の屈折率に合せた材料では170°C以上の高いTgを示すことがわかった。得られたポリマーの光導波路適用例について以下に記す。

【0023】実施例3

ポリマー製造例1で得たポリマーをコア成分、同様な方法で作製したポリマー( $n=0, 4, m=0, 6$ )をクラッド成分とする導波路を作製した。この2種のポリマーをそれぞれテトラクロロエタンに20wt%溶かし溶液とした。まずクラッド成分ポリマーをシリコン基板上に約 $20\mu\text{m}$ の厚さに塗布した。ベーク、乾燥処理後クラッド成分ポリマー上にコア成分ポリマーを約 $8\mu\text{m}$ の厚さに塗布した。次にホトリソグラフィ、ドライエッチングによりコア成分ポリマーを長さ $50\text{ mm}$ 、幅 $8\mu\text{m}$ 、高さ $8\mu\text{m}$ の直線矩形バタンに加工した。加工後クラッド成分をコア成分ポリマー上に塗布し導波路を得た。波長 $850\text{ nm}$ の光を導波路の一端から照射し、他端から出てくる光量を測定することにより導波路の損失を計算した。この導波路の損失は $0.1\text{ dB/cm}$ であった。

#### 【0024】実施例4

コア成分としてポリマー製造例1で得たポリマーをまたクラッド成分として同様な方法で作製したポリマー( $n=0, 3, m=0, 7$ )を用いて光ファイバを作製した。コア成分重合体を加熱しつつ押出機にてファイバ化し、これを溶融したクラッド成分重合体中に通すことによりコーティングを行った。この工程を経てコア直径 $0.75\text{ mm}$ クラッド膜厚 $0.05\text{ mm}$ の光ファイバを得た。このファイバは波長 $650\text{ nm}$ で $80\text{ dB/km}$ 、 $850\text{ nm}$ で $50\text{ dB/km}$ 以下の低損失窓が観察された。このプラスチック光ファイバを $75^\circ\text{C}$ 、 $90\%$ RHの条件下で2昼夜静置してから取り出し、光伝送特性を測定した。吸湿に基づく損失増は $850\text{ nm}$ で $50\text{ dB/km}$ 以下であった。同じ条件下でパーデューテロポリメチルメタクリレートの吸湿に基づく損失増は $300\text{ dB/km}$ 以上であり大幅に改善された。

#### 【0025】実施例5

実施例3と同様にして得られた直線導波路を $120^\circ\text{C}$ の環境下で $5000$ 時間放置した後、波長 $850\text{ nm}$ の光を導波路の一端から照射し、他端から出てくる光量を測定することにより導波路の損失を計算した。この導波路の損失は $0.1\text{ dB/cm}$ であり、室温保存の導波路と同様な損失を示し、 $100^\circ\text{C}$ の高温環境にも耐えられることがわかった。

#### 【0026】実施例6

実施例3と同様にして得られた直線導波路を $75^\circ\text{C}$ 、 $90\%$ RHの高温高湿環境下で $5000$ 時間放置した後、波長 $850\text{ nm}$ の光を導波路の一端から照射し、他端から出てくる光量を測定することにより導波路の損失を計

算した。この導波路の損失は $0.1\text{ dB/cm}$ であり、室温保存の導波路と同様な損失を示し、高温高湿環境にも耐えられることがわかった。

#### 【0027】実施例7

コア成分としてポリマー製造例1で得たポリマーを、またクラッド成分として同様な方法で作製したポリマー( $n=0, 3, m=0, 7$ )を用いて成形加工による光導波路を作製した。コア成分重合体を加熱しつつ押出機にてファイバ化し、これを溶融したクラッド成分重合体中に通すことによりコーティングを行った。この工程を経てコア1(直径 $0.75\text{ mm}$ )クラッド2(厚さ $0.25\text{ mm}$ )の直方体形の光導波路を得た(図2)。この導波路は波長 $650\text{ nm}$ で $0.08\text{ dB/cm}$ 、 $850\text{ nm}$ で $0.05\text{ dB/cm}$ 以下の低損失窓が観察された。この光導波路を $75^\circ\text{C}$ 、 $90\%$ RHの条件下で2昼夜静置してから取り出し、光伝送特性を測定した。吸湿に基づく損失増は $850\text{ nm}$ で $0.01\text{ dB/cm}$ 以下であった。同じ条件下でパーデューテロポリメチルメタクリレートの吸湿に基づく損失増は $0.5\text{ dB/cm}$ 以上であり大幅に改善された。

#### 【0028】

**【発明の効果】**以上説明したように、本発明によるプラスチック光学材料は、従来のものに比べ、可視～近赤外光域において極めて優れた光伝送特性を有すると共に、高温多湿条件下にさらされても損失増が著しく少ない。そのため、可視光域あるいは近赤外光域用光源を用いる光集積回路用材料や数 $100\text{ m}$ の距離間の光信号伝送媒体として安定して使用しうるという利点がある。また従来光ファイバ通信に用いられている $650\sim 1600\text{ nm}$ の波長域において低損失であり多成分系ガラス及び石英系光ファイバと光／電気、電気／光交換なしに接続使用でき、更に屈折率を整合させた材料も容易にできるので光接続を低損失で行うことができる。すなわち、これらの光学材料を使って作製した光導波路により、経済性に優れたローカルエリアネットワークなどの光信号伝送システムを構成できる利点がある。

#### 【図面の簡単な説明】

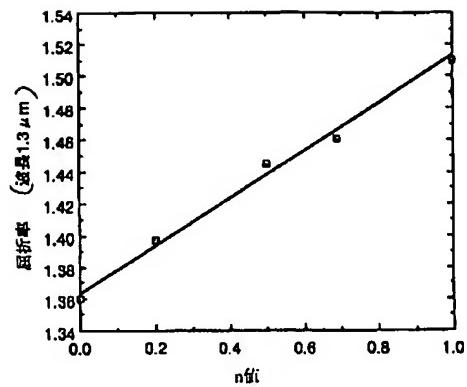
【図1】アダマンタンMAの割合と屈折率の関係を示す図である。

【図2】成形加工による光導波路の1例の構造を示す模式図である。

#### 【符号の説明】

1：コア、2：クラッド

【図1】



【図2】

